

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-176414  
(43)Date of publication of application : 14.07.1995

---

(51)Int.Cl. H01F 1/053  
B22F 1/00  
C22C 33/02  
H01F 1/08  
H01F 7/02  
H01F 41/02

---

(21)Application number : 06-288840 (71)Applicant : TDK CORP  
(22)Date of filing : 28.10.1994 (72)Inventor : FUJITO SHINYA  
TAKEBUCHI KATASHI  
YAJIMA KOICHI

(30)Priority

Priority number : 05297300 Priority date : 02.11.1993 Priority country : JP

**(54) MANUFACTURE OF PERMANENT MAGNET**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To improve magnetic characteristics of an R-T-B sintered magnet and to manufacture such a magnet at low cost.

**CONSTITUTION:** When a permanent magnet containing R (rare earth element) T (Fe or Fe and Co) and B as main ingredients and R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B of a main phase is manufactured by molding and sintering a mixture of powder of base alloy for the main phase and base alloy for a grain boundary phase, as the alloy for the main phase, alloy containing R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B columnar crystal grains having a mean grain size of 3-50µm and R-rich phase (crystal grain boundary) and containing 26-32wt.% of R is used, and as the alloy for the grain boundary phase, crystalline alloy containing 32-60wt.% of R and the residue of substantially Co or Co and Fe is used. The mean crystalline grain size of the alloy for the grain boundary phase is preferably 0.1-20µm by a quenching method such as a single roll method, etc.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 14.07.1999

[Date of sending the examiner's decision 15.10.2002  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted



[registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3724513

[Date of registration] 30.09.2005

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection] 2002-021962

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection] 14.11.2002

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-176414

(43)公開日 平成7年(1995)7月14日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 F 1/053				
B 22 F 1/00	Y			
C 22 C 33/02	J			
			H 01 F 1/04 1/08	H A
			審査請求 未請求 請求項の数18 FD (全 13 頁) 最終頁に統ぐ	

(21)出願番号	特願平6-288840	(71)出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22)出願日	平成6年(1994)10月28日	(72)発明者	藤戸 津哉 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平5-297300	(72)発明者	竹瀬 碩 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(32)優先日	平5(1993)11月2日	(72)発明者	矢島 弘一 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 永久磁石の製造方法

### (57)【要約】

【目的】 R-T-B系焼結磁石の磁気特性を向上させると共に、このような焼結磁石を低コストで製造する。  
【構成】 R(希土類元素)、T(Fe、またはFeおよびCo)およびBを主成分とし、主相がR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>Bである永久磁石を、主相用母合金の粉末と粒界相用母合金の粉末との混合物を成形、焼結して製造するに際し、主相用母合金として、平均径が3~50μmのR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B柱状結晶粒とRリッチ相(結晶粒界)とを有し、かつ、Rを26~32重量%を含むものを用い、粒界相用母合金として、Rを32~60重量%、残部が実質的にCo、またはCoおよびFeである結晶質合金を用いる。粒界相用母合金の平均結晶粒径は、単ロール法等の急冷法により0.1~20μmとすることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 R (Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である)、T (Tは、Fe、またはFeおよびCoである)およびBを主成分とし、実質的にR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>Bから構成される主相を有する永久磁石を、主相用母合金の粉末と粒界相用母合金の粉末との混合物を成形した後、焼結することにより製造する方法であって、前記主相用母合金が、実質的にR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>Bから構成され平均径が3～50μmである柱状結晶粒と、R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>BよりもRの含有率が高いRリッチ相を主体とする結晶粒界とを有し、かつ、

Rを26～32重量%、

Bを0.9～2重量%含み、

残部が実質的にTであり、

前記粒界相用母合金が、Rを32～60重量%含み、残部が実質的にCo、またはCoおよびFeである結晶質合金であり、

前記混合物中における主相用母合金の比率が60～95重量%である永久磁石の製造方法。

【請求項2】 製造される永久磁石が、

Rを27～32重量%、

Coを1～10重量%、

Bを0.9～2重量%含み、

残部が実質的にFeである請求項1の永久磁石の製造方法。

【請求項3】 合金浴湯を、一方向または対向する二方向から冷却して前記主相用母合金を製造する請求項1または2の永久磁石の製造方法。

【請求項4】 前記合金浴湯を、単ロール法、双ロール法または回転ディスク法により冷却する請求項3の永久磁石の製造方法。

【請求項5】 前記主相用母合金の冷却方向の厚さが0.1～2mmである請求項3または4の永久磁石の製造方法。

【請求項6】 前記主相用母合金がα-Fe相を実質的に含まない請求項1～5のいずれかの永久磁石の製造方法。

【請求項7】 前記粒界相用母合金が、平均径0.1～20μmの結晶粒を有する請求項1～6のいずれかの永久磁石の製造方法。

【請求項8】 合金浴湯を、一方向または対向する二方向から冷却して前記粒界相用母合金を製造する請求項1～7のいずれかの永久磁石の製造方法。

【請求項9】 前記合金浴湯を、単ロール法、双ロール法または回転ディスク法により冷却する請求項8の永久磁石の製造方法。

【請求項10】 前記粒界相用母合金の冷却方向の厚さが0.1～2mmである請求項8または9の永久磁石の製造方法。

【請求項11】 前記混合物中の主相用母合金の粉末の

平均径と粒界相用母合金の粉末の平均径とが1～10μmである請求項1～10のいずれかの永久磁石の製造方法。

【請求項12】 水素を吸収させた後、前記主相用母合金をジェットミルにより粉碎する粉碎工程を有する請求項1～11のいずれかの永久磁石の製造方法。

【請求項13】 水素を吸収させた後、前記粒界相用母合金をジェットミルにより粉碎する粉碎工程を有する請求項1～12のいずれかの永久磁石の製造方法。

【請求項14】 前記粉碎工程において、母合金の温度を300～600°Cの範囲に昇温した後、水素吸収処理を施し、次いで、水素放出処理を施すことなく粉碎を行なう請求項12または13の永久磁石の製造方法。

【請求項15】 母合金に水素を吸収させた後、水素の放出を行なう請求項12または13の永久磁石の製造方法。

【請求項16】 主相用母合金と粒界相用母合金とを混合して同時に粗粉碎した後、水素を吸収させ、次いで、ジェットミルにより微粉碎を行なう請求項12～15のいずれかの永久磁石の製造方法。

【請求項17】 粗粉碎した主相用母合金と粗粉碎した粒界相用母合金とを混合した後、水素を吸収させ、次いで、ジェットミルにより微粉碎を行なう請求項12～15のいずれかの永久磁石の製造方法。

【請求項18】 主相用母合金と粒界相用母合金とを、独立して粗粉碎した後、それぞれに水素を吸収させ、次いで、それぞれをジェットミルにより微粉碎した後、主相用母合金と粒界相用母合金とを混合する請求項12～15のいずれかの永久磁石の製造方法。

30 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、希土類永久磁石を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高性能を有する希土類磁石としては、粉末冶金法によるSm-Co系磁石でエネルギー積32MGOeのものが量産されている。しかし、このものは、Sm、Coの原料価格が高いという欠点を有する。希土類元素の中では原子量の小さい元素、例えば、CeやPr、Ndは、Smよりも豊富にあり価格が安い。また、FeはCoに比べ安価である。そこで、近年Nd-Fe-B磁石やNd-Fe-Co-B磁石等のR-T-B系磁石 (TはFe、またはFeおよびCo) が開発され、特開昭59-46008号公報には焼結磁石が開示されている。焼結法による磁石では、従来のSm-Co系の粉末冶金プロセス（溶解→母合金インゴット铸造→インゴット粗粉碎→微粉碎→成形→焼結→磁石）を適用でき、また、高い磁気特性を得ることも容易である。

【0003】 鑄造により製造された母合金インゴットは、一般に、結晶粒を構成する強磁性のR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B相

(以後、この相を主相という)を、非磁性でRに富む相(以後、粒界相という)が被覆している組織構造をもっている。母合金インゴットは、その結晶粒径よりも小さな粒径まで粉碎されて磁石粉末とされる。

【0004】粒界相は、液相化することにより焼結を促進する作用を有し、また、焼結磁石の保磁力発生に重要な働きを果たす。

【0005】R-T-B系焼結磁石の製造方法として、いわゆる2合金法が知られている。2合金法は、組成の異なる2種の合金粉末を混合して焼結することにより、磁気特性や耐食性を向上させる方法である。2合金法に関して様々な提案がなされているが、いずれも主相とほぼ同じ組成(R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B)の合金粉末に第二の合金の粉末を添加するものである。第二の合金としては、主相よりもR比率が高く融点の低いRリッチ合金(特開平4-338607号公報、特開平5-105915号公報等)、Rの種類が主相とは異なるR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B合金(特開昭61-81603号公報等)、Rの金属間化合物を含むもの(特開平5-21219号公報等)などがある。

【0006】これらの2合金法では、一方の合金の組成をR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>Bとするが、これを溶解鋳造法で製造した場合には、軟磁性のα-F<sub>e</sub>相が析出して高磁気特性が得られない。このため、溶体化処理が必要である。溶体化処理は、一般に900°C程度以上で1時間以上行なう必要があり、例えば、特開平5-21219号公報では、高周波溶解法で製造したR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B合金に1070°Cで20時間の溶体化処理を施している。このように高温・長時間の溶体化処理が必要なため、溶解鋳造法を用いた場合には低コストで製造することができない。

【0007】特開平5-105915号公報では、R<sub>2</sub>F<sub>e</sub><sub>14</sub>B合金を直接還元拡散法で製造しているが、この方法による合金は等軸晶であり、磁気特性が低い。また、還元拡散に用いるCaの含有率が高くなるためからも、高特性の磁石が得られない。また、特開平4-338607号公報では、単ロール法により10μm以下の微細結晶粒を有する結晶質またはアモルファスのR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>B合金粉末を用いている。しかし、柱状晶であった旨の記載はなく、実質的にRリッチ相の存在しないR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>Bを用いており、等軸晶であると考えられ、磁気特性が低い。同公報では、結晶粒径を10μm以下に制限するのα-F<sub>e</sub>等の軟磁性相の析出を防ぐためとしている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、R-T-B系焼結磁石の磁気特性を向上させると共に、このような焼結磁石を低コストで製造できるようにすることである。

【0009】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(18)の本発明により達成される。

(1) R(Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である)、T(Tは、Fe、またはFeおよびCoである)およびBを主成分とし、実質的にR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>Bから構成される主相を有する永久磁石を、主相用母合金の粉末と粒界相用母合金の粉末との混合物を成形した後、焼結することにより製造する方法であって、前記主相用母合金が、実質的にR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>Bから構成され平均径が3～50μmである柱状結晶粒と、R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>BよりもRの含有率が高いRリッチ相を主体とする結晶粒界とを有し、かつ、Rを26～32重量%、Bを0.9～2重量%含み、残部が実質的にTであり、前記粒界相用母合金が、Rを32～60重量%含み、残部が実質的にCo、またはCoおよびFeである結晶質合金であり、前記混合物中における主相用母合金の比率が60～95重量%である永久磁石の製造方法。

(2) 製造される永久磁石が、Rを27～32重量%、Coを1～10重量%、Bを0.9～2重量%含み、残部が実質的にFeである上記(1)の永久磁石の製造方法。

(3) 合金溶湯を、一方または対向する二方向から冷却して前記主相用母合金を製造する上記(1)または(2)の永久磁石の製造方法。

(4) 前記合金溶湯を、単ロール法、双ロール法または回転ディスク法により冷却する上記(3)の永久磁石の製造方法。

(5) 前記主相用母合金の冷却方向の厚さが0.1～2mmである上記(3)または(4)の永久磁石の製造方法。

(6) 前記主相用母合金がα-F<sub>e</sub>相を実質的に含まない上記(1)～(5)のいずれかの永久磁石の製造方法。

(7) 前記粒界相用母合金が、平均径0.1～20μmの結晶粒を有する上記(1)～(6)のいずれかの永久磁石の製造方法。

(8) 合金溶湯を、一方または対向する二方向から冷却して前記粒界相用母合金を製造する上記(1)～(7)のいずれかの永久磁石の製造方法。

(9) 前記合金溶湯を、単ロール法、双ロール法または回転ディスク法により冷却する上記(8)の永久磁石の製造方法。

(10) 前記粒界相用母合金の冷却方向の厚さが0.1～2mmである上記(8)または(9)の永久磁石の製造方法。

(11) 前記混合物中の主相用母合金の粉末の平均径と粒界相用母合金の粉末の平均径とが1～10μmである上記(1)～(10)のいずれかの永久磁石の製造方法。

(12) 水素を吸収させた後、前記主相用母合金をジェットミルにより粉碎する粉碎工程を有する上記(1)～(11)のいずれかの永久磁石の製造方法。

(13) 水素を吸収させた後、前記粒界相用母合金をジ

エットミルにより粉碎する粉碎工程を有する上記(1)～(12)のいずれかの永久磁石の製造方法。

(14) 前記粉碎工程において、母合金の温度を300～600°Cの範囲に昇温した後、水素吸蔵処理を施し、次いで、水素放出処理を施すことなく粉碎を行なう上記(12)または(13)の永久磁石の製造方法。

(15) 母合金に水素を吸蔵させた後、水素の放出を行なう上記(12)または(13)の永久磁石の製造方法。

(16) 主相用母合金と粒界相用母合金とを混合して同時に粗粉碎した後、水素を吸蔵させ、次いで、ジェットミルにより微粉碎を行なう上記(12)～(15)のいずれかの永久磁石の製造方法。

(17) 粗粉碎した主相用母合金と粗粉碎した粒界相用母合金とを混合した後、水素を吸蔵させ、次いで、ジェットミルにより微粉碎を行なう上記(12)～(15)のいずれかの永久磁石の製造方法。

(18) 主相用母合金と粒界相用母合金とを、独立して粗粉碎した後、それぞれに水素を吸蔵させ、次いで、それをジェットミルにより微粉碎した後、主相用母合金と粒界相用母合金とを混合する上記(12)～(15)のいずれかの永久磁石の製造方法。

#### 【0010】

【作用および効果】本発明では、いわゆる2合金法と呼ばれる方法により希土類焼結磁石を製造する。2合金法では、主として主相成分となる主相用母合金の粉末と、主として粒界相成分となる粒界相用母合金の粉末との混合物を成形して焼結し、希土類焼結磁石を得る。

【0011】本発明で用いる主相用母合金は柱状結晶粒を有する。この柱状結晶粒の平均径は3～50μmと極めて小さい。本発明では、高残留磁束密度を実現し、かつ耐食性を向上させるために、主相用母合金のR含有量を26～32重量%と少なくするが、それにもかかわらずRリッチ相の分散が良好であり、α-Fe相を実質的に含まない。このため、主相用母合金を粉碎した磁石粉末中において、Rリッチ相を有しない磁石粒子の割合が極めて低く、しかも、各磁石粒子のRリッチ相の含有量が揃っている。このため、焼結性が良好であり、また、焼結後の磁石中においてもRリッチ相の分散が良好となるため高保磁力が得られる。また、粉碎が極めて容易となって鋭い粒度分布が得られるので、焼結後の結晶粒径の揃いが良好となり、高保磁力が得られる。また、粉碎時間が短くて済むため酸素混入量が低くなり、高い残留磁束密度が得られる。特に、水素吸蔵により粉碎を行なった場合、極めて鋭い粒度分布が得られる。また、α-Fe相を消滅させるための溶体化処理を施す必要がない。

【0012】本発明において、粒界相用母合金の結晶粒径を上記範囲とすれば、得られる焼結磁石の特性はさらに向上する。

【0013】上記のような主相用母合金および粒界相用

母合金を、冷却方向の厚さが上記範囲となるように、単ロール法や双ロール法など合金溶湯を一方向または対向する二方向から冷却する方法により製造すれば、さらに良好な磁気特性が得られる。

【0014】なお、上記の特開平4-338607号公報では、10μm以下の微細結晶粒を有する結晶質またはアモルファスのRE<sub>2</sub>TM<sub>14</sub>B<sub>1</sub>合金粉末とRE-TM合金とを単ロール法により製造しているが、上記のとおり、柱状晶が得られた旨の開示はない。しかも合金の冷却方向厚さの開示もなく、RE-TM合金の結晶粒径に関する記載もない。このものでは、RE<sub>2</sub>TM<sub>14</sub>B<sub>1</sub>と記載されているから、Rリッチ相を実質的に含まず、後記実施例からわかるように等軸晶であると考えられる。

【0015】また、特開昭62-216202号公報には、鋳造時のインゴットのマクロ組織が柱状組織である合金を使用してR-T-B系磁石を製造する方法が開示されている。同公報には、短時間で粉碎が可能で、しかも保磁力が向上するという効果が記載されている。同公報には柱状組織の寸法は開示されていないが、表面チル晶層、柱状晶、内部等軸晶の混在したものであり、本発明よりずっと大きな粒径のものである。また、保磁力は最大でも約12kOeしか得られていない。しかも、同公報には、いわゆる2合金法による焼結磁石の製造については開示されていない。

【0016】さらに、特開平5-105915号公報には、急冷法による磁石の製造が開示されているが、これを母合金として、1合金法あるいは2合金法で磁石化する点については示唆すらしていない。また、USP5076861号にはキャスト合金の磁石が開示されているが、キャスト合金は本発明よりずっと大きな粒径であり、しかも母合金として使用する旨の開示はない。

#### 【0017】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0018】本発明では、主相用母合金の粉末と粒界相用母合金の粉末との混合物を成形して焼結し、希土類焼結磁石を製造する。

【0019】<主相用母合金>主相用母合金は、R(Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である)、T(Tは、Fe、またはFeおよびCoである)およびBを主成分とし、実質的に正方晶のR<sub>2</sub>T<sub>14</sub>Bから構成される柱状結晶粒と、R<sub>2</sub>T<sub>14</sub>BよりもRの含有率が高いRリッチ相を主体とする結晶粒界とを有する。

【0020】この場合の希土類元素とは、Y、ラントナドおよびアクチニドであり、Rとしては、Nd、Pr、Tbのうち少なくとも1種、特にNdが好ましく、さらにDyを含むことが好ましい。また、La、Ce、Gd、Er、Ho、Eu、Pm、Tm、Yb、Yのうち1種以上を含んでもよい。希土類元素の原料としては、ミ

ッショメタル等の混合物を用いることもできる。

【0021】本発明では、高残留磁束密度を得るために、Rを26～32重量%、Bを0、9～2重量%含み、残部が実質的にTである主相用母合金を用いる。具体的組成は、目的とする磁石組成に応じ、粒界相用母合金の組成とその混合比率とを考慮して適宜決定すればよい。R含有量が少なくなるにつれて残留磁束密度は向上するが、R含有量が少なくなると $\alpha$ -Fe相等の鉄に富む相が析出して粉碎に悪影響を与え、磁気特性も低下する。また、Rリッチ相の割合が減少するため、粒界相用母合金と混合した場合でも焼結が困難となって焼結密度が低くなってしまうので、残留磁束密度向上は頭打ちはなってしまう。しかし本発明では上記のようにR含有量が少ない場合でも焼結密度を高くすることができ、 $\alpha$ -Fe相の析出も実質的ない。ただし、Rが26重量%未満であると、磁石化が困難となる。R含有量が多すぎると、高残留磁束密度が得られなくなる。B含有量が少なすぎると高保磁力が得られなくなり、B含有量が多すぎると高残留磁束密度が得られなくなる。なお、保磁力の低下を抑えるために、T中のCo量は10重量%以下とすることが好ましい。

【0022】これらの他、保磁力を改善するために、Al、Cr、Mn、Mg、Si、Cu、C、Nb、Sn、W、V、Zr、Ti、Moなどの元素を添加してもよいが、添加量が6重量%を超えると残留磁束密度が低下してくる。主相用母合金中には、これらの元素の他、不可避免の不純物あるいは微量添加物として、例えば炭素や酸素が含有されていてもよい。

【0023】主相用母合金の柱状結晶粒の平均径は、3～50μm、好ましくは5～50μm、より好ましくは5～30μm、さらに好ましくは5～15μmとする。平均径が小さすぎると、粉碎して得られる磁石粒子が多結晶体となって高い配向度が得られず、平均径が大きすぎると、前述した本発明の効果が実現しない。

【0024】柱状結晶粒の平均径は、下記のようにして求めること。まず、柱状結晶粒の長軸方向とほぼ平行な断面が露出するように主相用母合金の切断や研磨を行なう。この断面において、少なくとも100個の柱状結晶粒の幅を測定して平均値を求め、これを柱状結晶粒の平均径とする。なお、柱状結晶粒の幅とは、長軸方向に垂直な方向の長さを意味する。

【0025】柱状結晶粒の軸比（長軸方向長さ/径）は特に限定されないが、通常、2～50程度、特に5～30程度であることが好ましい。

【0026】このような主相用母合金ではRリッチ相の分散が良好であり、この様子は、例えば、電子顕微鏡写真（反射電子像）により確認することができる。

【0027】Rリッチ相を主体とする結晶粒界の幅は、R含有量によっても異なるが、通常、0、5～5μm程度である。Rリッチ相は1～10Vol%程度存在すること

が好ましい。

【0028】このような組織構造を有する主相用母合金は、R、TおよびBを主成分とする合金溶湯を、一方向または対向する二方向から冷却することにより製造することが好ましい。これらの方法により製造された場合、柱状結晶粒の長軸方向は冷却方向とほぼ一致する。

【0029】なお、本明細書において冷却方向とは、冷却ロール周面などの冷却基体表面に垂直な方向、すなわち熱移動方向を意味する。

【0030】一方向から冷却する方法としては、単ロール法や回転ディスク法が好ましい。

【0031】単ロール法は、ノズルから射出した合金溶湯を冷却ロールの周面と接触させて冷却する方法であり、装置の構造が簡単で耐久性が高く、また、冷却速度の制御が容易である。単ロール法により製造された主相用母合金は、通常、薄帯状である。単ロール法における各種条件に特に制限はなく、上記した組織構造を有する主相用母合金が得られるように適宜設定すればよいが、通常は以下に示すような条件とする。冷却ロールは、Cu、Cu-B等のCu合金など、通常の溶湯冷却法に用いる各種材質から構成すればよい。また、前記材質から構成されるロール状基材の周面に、基材と異なる金属からなる表面層を有する冷却ロールを用いてもよい。前記表面層は、通常、熱伝導率の調整や耐摩耗性向上のために設けられる。例えば、基材をCuやCu合金から構成し、表面層をCrから構成した場合、主相用母合金の冷却方向において冷却速度の差が小さくなり、均質な主相用母合金が得られる。また、Crは耐摩耗性が良好であるため、多量の主相用母合金を連続的に製造する場合に、特性の揃った主相用母合金が得られる。

【0032】回転ディスク法は、ノズルから射出した合金溶湯を回転するディスク状の冷却基体の正面に接触させて冷却する方法である。回転ディスク法により製造された主相用母合金は、通常、鱗片状である。回転ディスク法では、鱗片状主相用母合金の周縁部の冷却速度が高くなりやすいため、単ロール法に比べ均一な冷却速度が得にくい。

【0033】対向する二方向から合金溶湯を冷却する方法としては、双ロール法が好ましい。双ロール法では、

前述した単ロール法と同様な冷却ロールを2個用い、両ロールの周面を対向させて配置し、これらの周面間に合金溶湯を射出する。双ロール法により製造された主相用母合金は、通常、薄帯状ないし薄片状である。双ロール法における各種条件は特に限定されず、上記した組織構造が得られるように適宜設定すればよい。

【0034】これらの各種冷却法のうちでは、単ロール法が最も好ましい。

【0035】なお、合金溶湯の冷却は、窒素やAr等の非酸化性雰囲気中あるいは真空中で行なうことが好ましい。

【0036】一方または対向する二方向から合金溶湯を冷却して主相用母合金を製造する場合、主相用母合金の冷却方向の厚さは、好ましくは0.1~2mm、より好ましくは0.2~1.0mm、さらに好ましくは0.2~0.5mmとする。冷却方向の厚さが小さすぎると、等軸晶が生成し、柱状晶となりにくく、柱状結晶粒の平均径を3μm以上とすることが難しくなる。一方、冷却方向の厚さが大きすぎると、特に一方向から冷却する方法を用いた場合、冷却方向で組織構造の不均一が大きくなる。具体的には、冷却面側で結晶粒径が小さくなりすぎるので、粉碎したときに多結晶粒子となりやすく、このため、焼結密度の低下や配向性の悪化を招き、良好な磁気特性が得られなくなる。また、冷却方向の厚さが大きすぎると、柱状結晶粒の平均径を50μm以下とすることが難しくなる。柱状晶の長さは、薄帯ないし薄片の厚さとほぼ一致する。そして、薄帯ないし薄片中の組織は実質的に柱状晶のみから形成され、等軸晶は存在したとしても、冷却面に生じるチル晶のみであり、SEM視野下10vol%以下、特に5vol%以下であることが好ましい。

【0037】このような冷却方法を用いた場合、比較的R含有量が少ない組成、例えば、Rの含有量が2.6~3.2重量%程度であっても、 $\alpha$ -Fe相を実質的に含有しない主相用母合金を製造することができる。具体的には、 $\alpha$ -Fe相の含有率を5体積%以下、特に2体積%以下とすることができる。従って、異相の比率を減少させるための溶体化処理が不要となる。

【0038】<粒界相用母合金>粒界相用母合金は、Rを3.2~6.0重量%含み、残部が実質的にCo、またはCoおよびFeである結晶質合金である。R含有率が少なすぎると焼結促進作用が不十分となり、R含有率が多すぎるとR-Co化合物の替わりにRリッチ相、特にNdリッチ相が生成し、この相の酸化により焼結後の保磁力が低くなってしまう。

【0039】Coは、磁石の耐食性を向上させるが、磁石の主相中に存在すると保磁力を低下させるため、焼結磁石中ではCoが主として粒界相中に存在することが好ましい。このため、本発明では、粒界相用母合金にCoを含有させる。粒界相用母合金中において、Fe/(Co+Fe)は、7.1重量%以下であることが好ましい。Feの含有量が多すぎると、保磁力向上効果が小さくなる。

【0040】粒界相用母合金には、Al、Si、Cu、Sn、Ga、V、Inなどの元素を添加してもよいが、添加量が5重量%を超えると残留磁束密度の低下が問題となる。

【0041】粒界相用母合金中には、これらの元素の他、不可避的不純物あるいは微量添加物として、例えば炭素や酸素が含有されていてもよい。

【0042】粒界相用母合金は、主としてR<sub>2</sub>(Co, Fe),

Fe), R(Co, Fe), R(Co, Fe)<sub>3</sub>, R(Co, Fe)<sub>2</sub>およびR<sub>2</sub>(Co, Fe)<sub>1</sub>の少なくとも1種を含み、その他のR-(Co, Fe)相も含まれることがある。粒界相用母合金の平均結晶粒径の上限は、好ましくは20μm、より好ましくは10μmであり、下限は、好ましくは0.1μm、より好ましくは0.5μmである。平均結晶粒径が大きすぎると、R<sub>2</sub>(Fe, Co)<sub>1</sub>相が大きくなるために粉碎しにくくなり、混合し磁石化したときに、焼結体結晶粒径が大きくなり、磁気特性、特に保磁力を悪影響を与える。一方、平均粒径が小さすぎると強磁性体であるR<sub>2</sub>(Fe, Co)<sub>1</sub>相が小さくなるために、微粉碎粉が単結晶にならず多結晶化し、成型時の配向性が劣化し、磁気特性、特に残留磁束密度が低下する。

【0043】なお、組織構造は、例えば、電子顕微鏡写真(反射電子像)により確認することができる。

【0044】粒界相用母合金の製造方法は特に限定されず、通常の铸造法などにより製造すればよいが、好ましくは、前述した主相用母合金の製造と同様に、合金溶湯を一方または対向する二方向から冷却する方法により製造する。これらの冷却方法における各種条件は、前述した主相用母合金の場合と同様とすることが好ましい。また、粒界相用母合金の冷却方向の厚さも、前述した主相用母合金と同範囲であることが好ましい。なお、このような冷却方法を用いた場合、柱状結晶粒の長軸方向は冷却方向とほぼ一致する。

【0045】<粉碎工程および混合工程>主相用母合金の粉末と粒界相用母合金の粉末との混合物の製造方法は、特に限定されない。例えば、両母合金を混合して同時に粗粉碎し、さらに微粉碎することにより混合物を製造してもよく、各母合金を粗粉碎した後、両母合金の粗粉同士を混合し、次いで微粉碎して混合物を製造してもよく、各母合金を粗粉碎した後、微粉碎し、両母合金の微粉同士を混合してもよい。ただし、両母合金を別個に微粉碎した後、混合する方法は、工程が複雑になり低コスト化が難しい。

【0046】単ロール法などに製造した平均結晶粒径の小さい粒界相用母合金を用いる場合には、両母合金を混合して同時に粗粉碎し、さらに微粉碎する方法が好ましい。この方法では、均質な混合物が容易に得られる。これに対し、溶解法により製造した粒界相用母合金を用いる場合には、各母合金を粗粉碎した後、両母合金の粗粉同士を混合し、次いで微粉碎する方法、または、各母合金を粗粉碎した後、微粉碎し、両母合金の微粉同士を混合する方法を用いることが好ましい。溶解法により製造した粒界相用母合金は結晶粒径が大きいため、主相用母合金と同時に粗粉碎を行なうことが困難である。

【0047】混合物中における主相用母合金の比率は、6.0~9.5重量%、好ましくは7.0~9.0重量%とする。この比率が低すぎると磁気特性が不十分となり、こ

の比率が高すぎると粒界相用母合金を添加することによる効果が不十分となる。

【0048】各母合金の粉碎方法は特に限定されず、機械的粉碎法や水素吸蔵粉碎法などを適宜選択すればよく、これらを組み合わせて粉碎を行なってもよい。ただし、粒度分布の鋭い磁石粉末が得られることから、水素吸蔵粉碎を行なうことが好ましい。

【0049】水素は、薄帯状等の母合金に直接吸蔵させてもよく、スタンプミル等の機械的粉碎手段により母合金を粗粉碎した後に吸蔵させてもよい。粗粉碎は、通常、平均粒子径10~500μm程度となるまで行なう。

【0050】水素吸蔵粉碎の際の各種条件は特に限定されず、通常の水素吸蔵粉碎法、例えば、水素吸蔵処理および水素放出処理を少なくとも各1回行ない、さらに、水素放出後、必要に応じて機械的粉碎を行なう方法を用いることができる。

【0051】ただし、母合金の温度を300~600°Cの範囲、好ましくは350~450°Cの範囲に昇温してから水素吸蔵処理を施し、水素放出処理を施すことなく機械的粉碎を行なってもよい。この方法では、水素放出処理を施す必要がないため、製造時間が短縮できる。また、主相用母合金においてこのような水素吸蔵処理を施せば、粒度分布の鋭い粉末が得られる。

【0052】主相用母合金に水素吸蔵処理を施すと、水素は結晶粒界を構成するRリッチ相に選択的に吸蔵されてRリッチ相の体積が増大するため、主相に圧力が加わり、Rリッチ相と接する領域が起点となって主相にクラックが生じる。前記クラックは、柱状結晶粒の長軸方向にはほぼ垂直な面内に層状に発生する傾向を示す。一方、主相には殆ど水素が吸蔵されていないため、主相内部に不規則なクラックは発生しにくい。このため、続く機械的粉碎の際に微粉および粗粉の発生が防止され、径の揃った磁石粒子が得られる。等軸晶ではこのような粉碎を行われないので、磁気特性が劣化する。

【0053】また、上記温度範囲で吸蔵された水素は、主相用母合金のRリッチ相においてRの二水素化物を形成するが、Rの二水素化物は極めて破断し易いため、粗粉の発生が防止される。

【0054】水素吸蔵時の主相用母合金の温度が前記範囲未満であると、水素が主相中にも多量に吸蔵されてしまう他、Rリッチ相のRが三水素化物となってH<sub>2</sub>Oと反応するため、磁石中の酸素量が増加する傾向にある。また、主相用母合金の温度が前記範囲を超えると、R二水素化物が生成しなくなってしまう。

【0055】従来の水素吸蔵粉碎では微粉が多量に発生しており、微粉を除去した後に焼結していたため、粉碎前の組成と粉碎後の組成との間のR含有率のずれが問題となっていたが、この方法では微粉の発生が防がれるため、Rの組成ずれは殆どなくなる。また、水素は主相用

母合金の結晶粒界に選択的に吸蔵され、主相には殆ど吸蔵されないため、水素使用量が約1/6にまで著減する。

【0056】なお、水素は、焼結の際に放出される。

【0057】この方法において、水素吸蔵工程は水素雰囲気中で行なうことが好ましいが、He、Ar等の不活性ガスおよびその他の非酸化性ガスを含んだ混合雰囲気でもよい。水素分圧は、通常、0.05~20気圧程度であるが、一般に1気圧以下とすることが好ましい。また、吸蔵時間は0.5~5時間程度とすることが好ましい。

【0058】水素吸蔵後の機械的粉碎には、ジェットミル等の気流式粉碎機を用いることが好ましい。気流式粉碎機を用いることにより、粒子径の揃った磁石粉末が得られる。

【0059】ジェットミルは一般的に、流動層を利用するジェットミル、渦流を利用するジェットミル、衝突板を用いるジェットミルなどに分類される。流動層を利用するジェットミルの概略構成図を図1に、渦流を利用するジェットミルの主要部の概略構成端面図を図2に、衝突板を用いるジェットミルの主要部の概略構成断面図を図3に示す。

【0060】図1に示される構成を有するジェットミルでは、筒状の容器21の周側面に複数個設けられたガス導入管22および容器の底面に設けられたガス導入管23から、容器21内に気流が導入される構成となっている。一方、原料(水素吸蔵後の母合金)は、原料投入管24から容器21内に投入される。投入された原料は、容器21内に導入された気流により流動層25を形成し、この流動層25内で衝突を繰り返し、また、容器21の壁面とも衝突して、微粉碎される。粉碎により得られた微粉は、容器21上部に設けられた分級機26により分級され、容器21外へ排出される。一方、十分に微粉化されていない粉は、再び流動層25に戻り、粉碎が続けられる。

【0061】図2の(a)は平面端面図、(b)は側面端面図である。図2に示される構成を有するジェットミルでは、容器31の壁面に原料導入管32と、複数のガス導入管33とが配設されている。原料導入管32からは、キャリアガスと共に原料が容器31内に導入され、ガス導入管33からは容器31内にガスが噴射される。

原料導入管32およびガス導入管33はそれぞれ容器31の内壁面に対して傾斜して配設されており、噴射されたガスは、容器31内において水平面内における渦流を形成すると共に垂直方向の運動成分により流動層を形成する構成となっている。原料は、容器31内の渦流および流動層中において衝突を繰り返し、また、容器31の壁面とも衝突して、微粉碎される。粉碎により得られた微粉は容器31上部から排出される。また、粉碎が不十分な粉末は容器31内で分級され、ガス導入管33側面

の孔から吸入されて、さらにガスと共に再び容器31内に噴射され、粉碎が繰り返される。

【0062】図3に示される構成を有するジェットミルでは、原料投入口41から投入された原料が、ノズル42から導入された気流により加速されて衝突板43に衝突し、粉碎される。粉碎された原料は分級されて、微粉はジェットミルの外に排出され、微粉化が不足しているものは再び原料投入口41に戻り、上記と同様にして粉碎が繰り返される。

【0063】なお、気流式粉碎機中の気流は、N<sub>2</sub>ガスやArガス等の非酸化性ガスにより構成することが好ましい。

【0064】粉碎により得られる粉末の平均径は、1～10 μm程度であることが好ましい。

【0065】粉碎の際の条件は、母合金の寸法、組成等や、用いる気流式粉碎機の構成などにより異なるので適宜設定すればよい。

【0066】なお、水素吸蔵により、クラック発生だけでなく母合金の少なくとも一部が崩れることがある。水素吸蔵後の母合金の寸法が大きすぎる場合には、気流式粉碎機による粉碎の前に、他の機械的手段により予備粉碎を行なってもよい。

【0067】<成形工程>主相用母合金の粉末と粒界相用母合金の粉末との混合物は、通常、磁場中で成形する。この場合、磁場強度は15 kOe以上、成形圧力は0.5～3 t/cm<sup>2</sup>程度とすることが好ましい。

【0068】<焼結工程>成形体の焼結条件は、通常、1000～1200°Cで0.5～5時間程度とし、焼結後、急冷することが好ましい。なお、焼結雰囲気は、Arガス等の不活性ガス雰囲気あるいは真空中であることが好ましい。そして、焼結後、非酸化性雰囲気中あるいは真空中で時効処理を施すことが好ましい。この時効処理としては、2段時効処理が好ましい。1段目の時効処理工程では、700～900°Cの範囲内に1～3時間保持する。次いで、室温～200°Cの範囲内にまで急冷する第1急冷工程を設ける。2段目の時効処理工程では、400～700°Cの範囲内に1～3時間保持する。次いで、室温まで急冷する第2急冷工程を設ける。第1急冷工程および第2急冷工程における冷却速度は、それぞれ10°C/min以上、特に10～30°C/minとすることが好ましい。また、各時効処理工程における保持温度にまで昇温する速度は特に限定されないが、通常、2～10°C/min程度とすればよい。

【0069】時効処理後、必要に応じて着磁する。

【0070】<磁石組成>磁石組成は、主相用母合金の組成、粒界相用母合金の組成、両母合金の混合比率により決定される。本発明では、各母合金の組成と混合比率とを前記範囲とすればよいが、好ましくは、焼結後の磁石が、Rを27～32重量%、Coを1～10重量%、Bを0.9～2重量%含み、残部がFeとなるようにす

る。R含有量をこの範囲とすることにより、高残留磁束密度が得られ、しかも十分な焼結密度が得られる。B含有量をこの範囲とすることにより、高残留磁束密度および高保磁力が得られる。Coをこの範囲とすることにより、良好な耐食性が得られ、しかも保磁力の低下も抑えられる。

【0071】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

10 【0072】<実施例1>28重量%Nd、1.2重量%Dy、1.2重量%B、残部Feの組成の合金溶湯をAr雰囲気中で単ロール法により冷却し、表1に示す薄帯状の主相用母合金を製造した。主相用母合金の冷却方向の厚さおよび冷却ロールの周速度を、表1に示す。冷却ロールには、Cuロールを用いた（サンプルNo. 1-1～1-7）。

【0073】また、比較のため、26.3重量%Nd、1.2重量%Dy、1.2重量%B、残部Feの組成の合金溶湯をAr雰囲気中で単ロール法により冷却し、表2に示す薄体帯の主相用母合金を製造した。主相用母合金の冷却方向厚さおよび冷却ロールの厚さおよび冷却ロールの周速を表1に示す。冷却ロールには、Cuロールを用いた（サンプルNo. 1-8～1-9）。

20 【0074】各種主相用母合金を、冷却方向を含む面が現れるように切断し、断面を研磨して電子顕微鏡により反射電子像を撮影した。得られた写真には、冷却方向（薄帯の厚さ）を長軸方向とする柱状結晶（および一部には等軸晶）が認められた。各母合金について、柱状結晶粒100個の平均径を求めた。また、各母合金について、SEM-EDXによりα-Feおよび等軸晶の存在を調べた。これらの結果を表1に示す。なお、図4は母合金No. 1-3のSEM写真である。これらの主相用母合金を粗粉碎し、平均粒子径15 μmの主相用合金粉末（サンプルNo. 1-1～1-7）とした。これら母合金No. 1-2～1-4では、1～10 Vol%のRリッチ相の存在が確認された。また、合金No. 1-8～1-9ではRリッチ相は実質的に存在していなかった。

30 【0075】次に、38重量%Nd、1.2重量%Dy、1.5重量%Co、残部Feの組成の合金を、Ar雰囲気中で高周波溶解した後、冷却し、合金インゴットとした。この合金インゴットは、R<sub>1</sub>(Co, Fe)、R<sub>2</sub>(Co, Fe)<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>(Co, Fe)<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>(Co, Fe)<sub>4</sub>の各相を含むものであり、平均結晶粒径は25 μmであった。この合金インゴットを粗粉碎して、平均粒子径15 μmのサンプルNo. 1-1～1-7用の粒界相用合金粉末を得た。

40 【0076】また、43.8重量%Nd、1.2重量%Dy、1.5重量%Co、残部Feの組成の合金を、Ar雰囲気中で高周波溶解した後、冷却し、合金インゴットとした。この合金インゴットは、R<sub>1</sub>(Co, Fe)、

$R(Co, Fe)_1, R(Co, Fe)_2, R_2(Co, Fe)_1$  の各相を含むものであり、平均結晶粒径は  $25 \mu m$  であった。この合金インゴットを粗粉碎して、平均粒子径  $15 \mu m$  のサンプル No. 1-8～1-9 用の粒界相用合金粉末を得た。

【0077】主相用合金粉末 80 重量部と粒界相用合金粉末 20 重量部とを混合し、29.8 重量% Nd、1.2 重量% Dy、1 重量% B、3 重量% Co、残部 Fe の組成の混合物を得た。この混合物に下記の条件で水素吸蔵処理を施し、水素放出処理を施すことなく機械的粉碎を行なった。

【0078】水素吸蔵処理

混合物温度

400°C

処理時間

(9)

特開平7-176414

16

\* 1時間

処理雰囲気

0、5 気圧の水素雰囲気

【0079】機械的粉碎には、図2に示される構成を有するジェットミルを用いた。粉碎は各磁石粉末の平均粒子径が  $3, 5 \mu m$  となるまで行なった。

【0080】得られた微粉末を  $15 \text{ kOe}$  の磁場中において  $1.5 \text{ t/cm}^2$  の圧力で成形した。得られた成形体を、真空中において  $1075^\circ\text{C}$  で4時間焼結した後、急冷し得られた焼結体に、Ar 雰囲気中で2段時効処理を施し、磁石とした。1段目の時効処理は、 $850^\circ\text{C}$  で1時間、2段目の時効処理は  $520^\circ\text{C}$  で1時間行なった。

【0081】得られた磁石の磁気特性を、表1に示す。

【0082】

【表1】

表 1

サンプル No.	主相用母合金					磁気特性		
	ロール 周速度 (m/s)	厚み (mm)	柱状結晶 粒平均径 ( $\mu m$ )	$\alpha$ -Fe (vol%)	等軸晶割合 (vol%)	$B_r$ (kG)	$H_{CJ}$ (kOe)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
1-1(比較)	0.5	0.52	100	7.0	0.0	13.4	12.1	42.7
1-2	1	0.35	30	3.8	0.0	13.6	14.0	43.8
1-3	2	0.29	10	2.4	0.0	13.6	14.6	44.2
1-4	4	0.23	5	1.2	4.3	13.5	15.0	43.5
1-5(比較)	6	0.15	2	0.3	14.8	13.1	15.4	40.8
1-6(比較)	10	0.09	0.5	0.0	27.6	12.8	15.8	38.3
1-7(比較)	30	0.03	—	0.0	≥95	9.7	22.3	17.2
1-8(比較)	4	0.23	5*	1.2	≥95	12.9	13.5	39.2
1-9(比較)	6	0.15	2*	0.3	≥95	11.8	13.9	33.1

\* 等軸晶の平均径

【0083】表1に示される結果から、主相用母合金が柱状結晶粒を有し、この柱状結晶粒の平均径が  $3 \sim 50 \mu m$  あるときに、高特性の磁石が得られることがわかる。また、Rリッチ相を実質的に含まない主相用母合金（サンプルNo. 1-8～1-9）では特性が低い。

【0084】<実施例2>表2に示す磁石サンプルを、以下に示すようにして製造した。

【0085】サンプルNo. 2-1 (本発明例)

表2に示す組成の合金溶湯を実施例1と同様にして単ロール法により冷却し、主相用母合金を製造した。冷却ロールの周速度は  $4 \text{ m/s}$  とした。主相用母合金は、厚さ  $0, 3 \text{ mm}$ 、幅  $15 \text{ mm}$  の薄帯状であり、冷却方向に延びる平均径  $5 \mu m$  の柱状結晶粒が認められ、 $\alpha$ -Fe相の存在は認められなかった。この主相用母合金を粗粉碎し、平均粒子径  $15 \mu m$  の主相用合金粉末を得た。

【0086】次に、表2に示す組成の合金を用い、実施例1と同様にして高周波溶解により合金インゴットを得

た。この合金インゴットは、実施例1で用いた粒界相用母合金と同様な相を含み、平均結晶粒径は  $25 \mu m$  であった。この合金インゴットを粗粉碎して、平均粒子径  $15 \mu m$  の粒界相用合金粉末を得た。

【0087】主相用合金粉末と粒界相用合金粉末とを、表2に示す重量比率で混合した。得られた混合物の組成（磁石組成）を表2に示す。この混合物を、実施例1と同様にして微粉碎した。次いで、実施例1と同様にして成形、焼結、時効処理を行ない、磁石サンプル No. 2-1を得た。

【0088】サンプルNo. 2-2 (比較例)

主相用母合金を高周波溶解法により製造した以外は、サンプルNo. 2-1 (本発明例) と同様にして製造した。この主相用母合金は、 $R_2Fe_14B$  相、Ndリッチ相および $\alpha$ -Fe相を含んでおり、 $\alpha$ -Fe相の含有率は10体積%であった。

【0089】サンプルNo. 2-3 (比較例)

主相用母合金をサンプルNo. 2-2（比較例）と同様に高周波溶解法により製造した後、Ar雰囲気中において900°Cで24時間熱処理を施し、溶体化した。これ以外はサンプルNo. 2-2（比較例）と同様にして製造した。溶体化後の主相用母合金には、 $\alpha$ -Fe相は認められなかった。

【0090】サンプルNo. 2-4（本発明例）

粒界相用母合金を、サンプルNo. 2-1（本発明例）の主相用母合金の場合と同様に単ロール法で製造した以外は、サンプルNo. 2-1（本発明例）と同様にして製造した。粒界相用母合金製造の際の冷却ロールの周速度は、2m/sとした。粒界相用母合金は、厚さ0.2mm、幅15mmの薄帯状であり、サンプルNo. 2-1（本発明例）で用いた粒界相用母合金と同様な相を含んでいたが、平均結晶粒径は3 $\mu$ mであった。

【0091】サンプルNo. 2-5（本発明例）

冷却ロールの周速度を10m/sと高速にすることにより、アモルファス状態の粒界相用母合金を得た。これ以外は、サンプルNo. 2-4（本発明例）と同様にして製造した。

【0092】サンプルNo. 2-6（比較例）

冷却ロールの周速度を10m/sと高速にすることにより、アモルファス状態の主相用母合金を得た。これ以外は、サンプルNo. 2-4（本発明例）と同様にして製造した。

【0093】サンプルNo. 2-7（比較例）

サンプルNo. 2-1（本発明例）の主相用母合金と同組成の合金浴を単ロール法で冷却し、厚さ0.3mm、幅15mmの合金薄帯を得た。冷却ロールの周速度は2m/sとした。この合金薄帯には、冷却方向に延びる平均径9 $\mu$ mの柱状結晶粒が認められ、 $\alpha$ -Fe相の存在は認められなかった。この合金薄帯を粗粉碎し、平均粒子径15 $\mu$ mの合金粉末とした。この合金粉末を微粉碎し、さらに、成形、焼結、時効処理を行なって磁石とした。微粉碎以降の工程は、サンプルNo. 2-1（本発明例）製造の際と同様とした。

【0094】サンプルNo. 2-8（比較例）

主相用母合金と粒界相用母合金とを表2に示す組成とした以外は、サンプルNo. 2-1（本発明例）と同様にして製造した。

【0095】サンプルNo. 2-9（比較例）

主相用母合金を、サンプルNo. 2-2（比較例）と同様に高周波溶解法により製造した以外は、サンプルNo. 2-8（比較例）と同様にして製造した。なお、主相用母合金に溶体化処理は施さなかった。

【0096】サンプルNo. 2-10（本発明例）

主相用母合金と粒界相用母合金とを表2に示す組成とした以外は、サンプルNo. 2-4（本発明例）と同様にして製造した。

【0097】サンプルNo. 2-11（比較例）

サンプルNo. 2-1（本発明例）の主相用母合金と同等の組成の合金を直接還元拡散法（R、D）法にて得た。これ以外は、サンプルNo. 2-1と同様にして製造した。

【0098】サンプルNo. 2-11～18（本発明例）

20 それぞれ純度99.9%のNd、Dy、Fe、Fe-B、Al、Fe-Nb、Fe-V、Fe-Wを用いてAr雰囲気中で単ロール法により冷却し薄帯状の主相用母合金を製造した。次に、それぞれ純度99.9%のNd、Dy、Fe、Al、Sn、Gaを用いて、Ar雰囲気中で高周波溶解した後、冷却し合金インゴットした。各母合金の組成を表2に示す。組成以外は、サンプルNo. 2-1（本発明）と同様にして製造した。

【0099】各磁石サンプルについて、磁気特性および耐食性を測定した。結果を表2、表3に示す。耐食性は、120°C、100%RH、2気圧の雰囲気中にサンプルを100時間保存した後、サンプル表面の酸化物を除去し、保存前に対して減少した重量で評価した。表2、表3に示す数値は、サンプルの単位表面積あたりの減少重量である。

【0100】

【表2】

表 2

サンプル No.	製 法	母 合 金 組成 (重量%)	混合重量比	磁気特性				備考	
				最終磁石組成 (重量%)	B <sub>r</sub> (kG)	H <sub>c</sub> (kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)		
2-1 (主相用)	単ロール	27.8Nd-1.2Dy-1.2B-balFe	80	29.8Nd-1.2Dy	13.6	15.2	44.2	0.3	
	溶解	37.8Nd-1.2Dy-15Co-balFe	20	-3.0Co-1.0B-balFe					
2-2 (比較) (主相用)	溶解	27.8Nd-1.2Dy-1.2B-balFe	80	29.8Nd-1.2Dy	12.5	13.2	38.1	0.3	
	溶解	37.8Nd-1.2Dy-15Co-balFe	20	-3.0Co-1.0B-balFe					
2-3 (比較) (主相用)	溶解	27.8Nd-1.2Dy-1.2B-balFe	80	29.8Nd-1.2Dy	13.4	13.3	42.7	0.3	
	溶解	37.8Nd-1.2Dy-15Co-balFe	20	-3.0Co-1.0B-balFe				主相用合金 溶体化処理	
2-4 (主相用)	単ロール	27.8Nd-1.2Dy-1.2B-balFe	80	29.8Nd-1.2Dy	13.6	16.4	44.6	0.3	
	単ロール	37.8Nd-1.2Dy-15Co-balFe	20	-3.0Co-1.0B-balFe					
2-5 (主相用)	単ロール	27.8Nd-1.2Dy-1.2B-balFe	80	29.8Nd-1.2Dy	13.6	15.2	43.4	0.3	
	単ロール	37.8Nd-1.2Dy-15Co-balFe	20	-3.0Co-1.0B-balFe				粒界相用 合金アモルファス	
2-6 (比較) (主相用)	単ロール	27.8Nd-1.2Dy-1.2B-balFe	80	29.8Nd-1.2Dy	12.8	15.8	39.2	0.3	
	単ロール	37.8Nd-1.2Dy-15Co-balFe	20	-3.0Co-1.0B-balFe				主相用合金 アモルファス	
2-7 (比較)	—	単ロール	29.8Nd-1.2Dy-3.0Co-1.0B-balFe	100	29.8Nd-1.2Dy -3.0Co-1.0B-balFe	12.7	13.2	39.3	2.1
2-8 (比較) (主相用)	単ロール	33.8Nd-1.2Dy-1.2B-balFe	80	34.8Nd-1.2Dy	11.7	14.5	32.5	2.1	
	溶解	38.8Nd-1.2Dy-15Co-balFe	20	-3.0Co-1.0B-balFe					
2-9 (比較) (主相用)	溶解	33.8Nd-1.2Dy-1.2B-balFe	80	34.8Nd-1.2Dy	11.7	14.3	32.4	2.0	
	溶解	38.8Nd-1.2Dy-15Co-balFe	20	-3.0Co-1.0B-balFe					
2-10 (主相用)	単ロール	26.8Nd-1.2Dy-1.2B-balFe	90	28.3Nd-1.2Dy	14.2	14.0	47.5	0.1	
	単ロール	49.8Nd-1.2Dy-15Co-balFe	10	-3.0Co-1.0B-balFe					
2-11 (比較) (主相用)	R D	27.8Nd-1.2Dy-1.2B-balFe	80	29.8Nd-1.2Dy-3Co	12.8	15.2	39.9	0.5	
	溶解	37.8Nd-1.2Dy-15Co-balFe	20	-0.3Al-1.0B-balFe					

【0101】

\* \* 【表3】

表 3

サンプル No.	製 法	母 合 金 組成 (重量%)	混合重量比	最終磁石組成 (重量%)	磁気特性				備考
					B <sub>r</sub> (kG)	H <sub>c</sub> (kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	耐食性 (mg/cm <sup>2</sup> )	
2-12 (主相用)	単ロール	27.8Nd-1.0Dy-1.2B-0.4Al-balFe	80	29.8Nd-1.2Dy-2Co	13.3	16.2	42.5	0.4	
	溶解	37.8Nd-5Dy-10Co-balFe	20	-0.3Al-1.0B-balFe					
2-13 (主相用)	単ロール	27.8Nd-1.2Dy-1.2B-0.4Al-balFe	80	29.8Nd-3.0Dy-3Co	13.0	19.9	40.1	0.1	
	溶解	37.8Nd-10Dy-15Co-2Cu-balFe	20	-0.3Al-0.4Cu-1.0B-balFe					
2-14 (主相用)	単ロール	27.8Nd-0.5Dy-1.2B-balFe	80	29.8Nd-2.0Dy-4Co	13.2	17.3	41.4	0.1	
	溶解	37.8Nd-8Dy-20Co-2Ga-balFe	20	-0.4Ga-1.0B-balFe					
2-15 (主相用)	単ロール	27.8Nd-3.0Dy-1.2B-0.4Nb-balFe	80	29.8Nd-5.0Dy-1Co	12.4	24.8	36.5	0.4	
	溶解	37.8Nd-13Dy-5Co-2Al-balFe	20	-0.3Nb-0.4Al-1.0B-balFe					
2-16 (主相用)	単ロール	27.8Nd-2.0Dy-1.2B-0.4Al-balFe	80	29.8Nd-6.4Dy-1.6Co	12.0	27.8	34.2	0.2	
	溶解	37.8Nd-20Dy-8Co-2Sn-balFe	20	-0.3Al-0.4Sn-1.0B-balFe					
2-17 (主相用)	単ロール	27.8Nd-0.4Dy-1.2B-0.4V-balFe	80	29.8Nd-1.3Dy-5Co	13.1	16.4	41.2	0.1	
	溶解	37.8Nd-5Dy-25Co-balFe	20	-0.3V-1.0B-balFe					
2-18 (主相用)	単ロール	27.8Nd-3.0Dy-1.2B-0.4W-balFe	80	28.2Nd-2.6Dy-8Co	12.3	18.2	35.9	0.1	
	溶解	30.8Nd-1.2Dy-4Al-40Co-balFe	20	-0.3W-0.8Al-1.0B-balFe					

【0102】これらの実施例の結果から本発明の効果が明らかである。

【0103】すなわち、サンプルNo. 2-1 (本発明例) では、主相用母合金を溶解法により製造したサンプルNo. 2-2 (比較例) に比べ著しく高い特性が得られており、サンプルNo. 2-2 の主相用母合金に溶体化処理を施したサンプルNo. 2-3 (比較例) よりも高特性である。そして、小径の結晶粒を有する粒界相用母合金を用いたサンプルNo. 2-4 (本発明例) では、粒界相用母合金粒子の組成ばらつきが少ないため、サンプルNo. 2-1 (粒界相用母合金の平均結晶粒径 2.5 μm )

40 およびサンプルNo. 2-5 (粒界相用母合金がアモルファス状態) に対し保磁力が約8%も向上している。なお、アモルファス状態の粒界相用母合金を用いたサンプルNo. 2-5 では、粗粉の混合物では29.8重量%のNdを含んでいたが、微粉碎後にはNd含有量が29.0重量%まで減少してしまっていた。

【0104】また、本発明による各サンプルでは、2合金法を用いなかったサンプルNo. 2-7、主相用母合金のR含有量が本発明範囲より多いサンプルNo. 2-8、No. 2-9 に比べ、磁気特性がより良好であると共に耐食性もより良好である。

21

【0105】なお、R.D法によるサンプルNo. 2-11はNo. 2-1と比較して磁気特性が劣化する。また、No. 2-12~2-18の結果から、添加元素により所望の磁気特性にことができる事がわかる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】流動層を利用するジェットミルの一部を切り欠いて示す側面図である。

【図2】渦流を利用するジェットミルの主要部を示す端面図であり、(a)は平面端面図、(b)は側面端面図である。

【図3】衝突板を用いるジェットミルの主要部を示す断面図である。

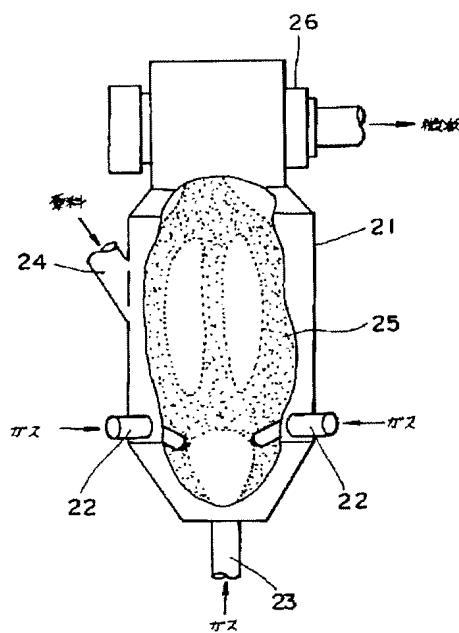
【図4】柱状晶の断面SEM写真である。

## \*【符号の説明】

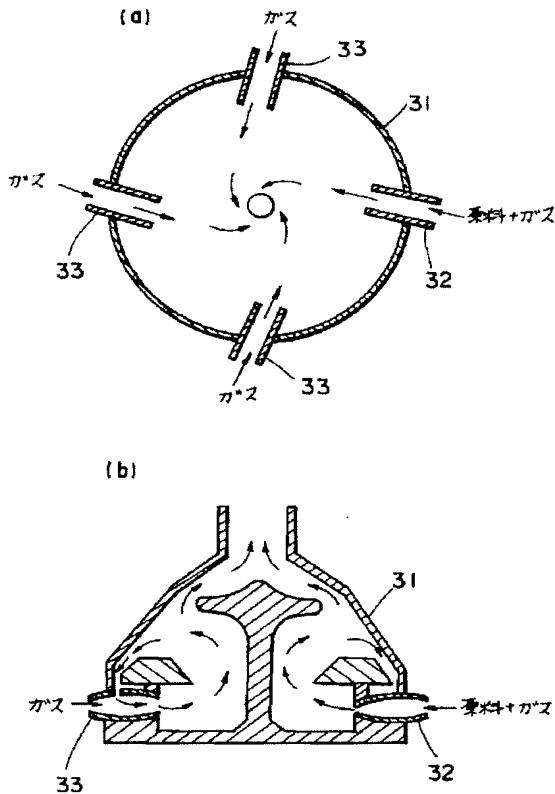
21	容器	
22, 23	ガス導入管	
24	原料投入管	
25	流動層	
26	分級機	
31	容器	
32	原料導入管	
33	ガス導入管	
10	41	原料投入口
42	ノズル	
43	衝突板	

\*

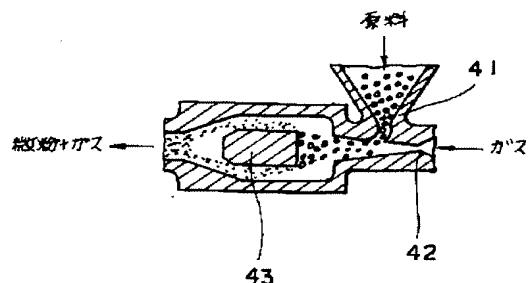
【図1】



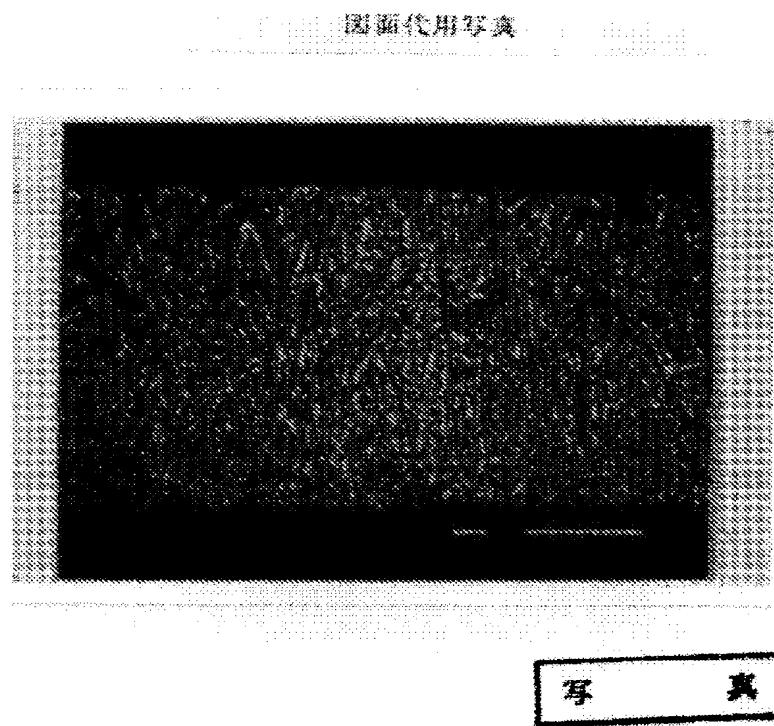
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 F 1/08  
7/02  
41/02

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

E  
G

